BESTIMMUNG DER SOLVATATION VON SILBERNITRAT IN WASSER UND IN ACETONITRIL-WASSER-GEMISCHEN AUS SELBSTDIFFUSIONSMESSUNGEN DER LÖSUNGSMITTEL

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Norbert Roessler

aus Trautenau (CSSR)

Göttingen 1974

BESTIMMUNG DER SOLVATATION VON SILBERNITRAT IN WASSER UND IN ACETONITRIL-WASSER-GEMISCHEN AUS SELBSTDIFFUSIONSMESSUNGEN DER LÖSUNGSMITTEL

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Norbert Roessler

aus Trautenau (CSSR)

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. H. STREHLOW

Korreferent: Professor Dr. H.G. WAGNER

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Oktober 1974

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1971 bis September 1974 im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW und Herrn Privatdozent Dr. H. SCHNEIDER angefertigt, denen ich für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen danke.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0062

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	1
II. Theorie der Messung	4
1. Die BLOCHschen Gleichungen mit Diffusionsterm	4
2. $\pi/2$ - und π-Puls	8
3. Der Einfluß einer Inhomogenität des Magnetfeldes auf den freien Induktionsabfall	10
4. Die Spin-Echo-Technik	12
5. Die Messung der Diffusion	13
III. Experimentelles	17
1. Das Impulsspektrometer	17
2. Die Gradienteneinheit	19
3. Ausführung der Messungen	20
4. Herstellung der Lösungen	22
IV. Ergebnisse	23
1. Reines Wasser	23
2. Das System $AgNO_3$-H_2O	24
3. Das System $AgNO_3$-D_2O-CH_3CN	26
V. Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf binäre Lösungen symmetrischer Elektrolyte	31
1. Allgemeine thermodynamische Betrachtung	31
2. Berechnung der Solvatationszahlen einer binären 1:1-Elektrolytlsöung	36
VI. Diskussion	40
VII. Zusammenfassung	47
VIII. Literatur	50

I. EINLEITUNG

Die Löslichkeit eines Salzes ist durch die Differenz der Gitterenergie und der Solvatationsenergie gegeben. Da die Löslichkeit eines 1:1-wertigen Elektrolyten sich um eine Zehnerpotenz ändert, wenn bei Zimmertemperatur diese Differenz sich um 1,36 Kcal/Mol ändert und Gitter- und Solvatationsenergie jeweils 100 bis 300 Kcal/Mol betragen, sind quantitative Aussagen sehr ungenau. Für eine Berechnung ist es notwendig, die Wechselwirkungen Ion-Ion und Ion-Solvensmolekül zu berücksichtigen. Daher kommt es, daß die Beschreibung der Solvatation Gedankengänge der Komplexchemie sowie der Hydrodynamik (STOKESsches Gesetz) und der Elektrodynamik (DEBYE-HÜCKEL-Theorie) umfaßt.

Nach der klassischen Vorstellung wird das gelöste Teilchen von Lösungsmittelmolekülen umgeben, die diesem zugeordnet werden können. Diese Lösungsmittelmoleküle befinden sich in der Solvathülle, die man sich je nach Stärke der Wechselwirkung aus einer oder mehreren Schichten zusammengesetzt denkt. Die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle eines Ions wird dessen Solvatationszahl genannt. Die restlichen Lösungsmittelmoleküle werden als frei betrachtet, und es werden ihnen in nicht zu konzentrierten Lösungen die Eigenschaften des reinen Lösungsmittels zugeschrieben. Bildet das Lösungsmittel einen starken Komplex mit dem Ion, so ist die Stöchiometrie und damit die Struktur der ersten Solvathülle weitgehend bestimmt. Dieser Komplex unterliegt weiterer Solvatation in der äußeren Solvathülle. Bei dieser äußeren Solvatation spielen kovalente chemische Bindungen keine Rolle. Der Hauptbeitrag zur Solvatations-

energie beruht auf der Ion-Dipol - Wechselwirkung.

Nach einem Vorschlag von NERNST [1] kann die Solvatation anhand der Transporteigenschaften von Elektrolytlösungen definiert werden. Bei der Diffusion und der Elektrolyse eines Salzes bewegen sich nach dieser Vorstellung die Lösungsmittelmoleküle der Solvathülle mit den Ionen mit. Bei der Diffusion wandern Kation und Anion in dieselbe Richtung; die Solvatationszahlen addieren sich. Bei der Elektrolyse wandern die Ionen (bei fehlender Ionenassoziation) in entgegengesetzter Richtung; die Solvatationszahlen kompensieren sich teilweise. Die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle, die pro Äquivalent Stromtransport mitbewegt werden, nennt man die Lösungsmittelüberführungszahl L

$$L = S_1 t_1 - S_2 t_2 \quad , \qquad (I,1)$$

wobei S_1 und S_2 die Solvatationszahlen und t_1 und t_2 die Überführungszahlen von Kation (1) und Anion (2) sind. Fügt man der Elektrolytlösung eine "inerte Bezugssubstanz" zu, von der man annimmt, daß sie nicht mit den Ionen transportiert wird, so kann man aus der Änderung der Konzentration dieser Bezugssubstanz während der Diffusion und der Elektrolyse die Solvatationszahlen bestimmen. Aus den experimentellen Ergebnissen muß man jedoch schließen, daß der Überführungseffekt klein ist [1] und daß keine der untersuchten "inerten" Bezugssubstanzen auch völlig inert ist [2,3]. Zum Teil werden diese Bezugssubstanzen als Liganden in den Solvatkomplex eingebaut.

Seit der Entwicklung von Meßmethoden zur Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Ionen und Molekülen ist es möglich, auf eine Bezugssubstanz zu verzichten. Als besonders

geeignet für die Untersuchung von Lösungsmitteln zeigte sich die Methode der gepulsten magnetischen Kernresonanz, da sie alle protonhaltigen Lösungsmoleküle leicht erfassen kann. Es erscheint daher lohnend, die ursprünglichen NERNSTschen Überlegungen experimentell mit den neuen Techniken zu prüfen, um zusätzliche Kenntnisse zum schwierigen Problem der Solvatation im statischen und dynamischen Sinne zu erhalten.

II. THEORIE DER MESSUNG

1. Die BLOCHschen Gleichungen mit Diffusionsterm [4]

Das magnetische Moment $\underline{\mu}$ des Protons und sein Spin $\underline{I}$ hängen durch die Beziehung (II,1) zusammen:

$$\underline{\mu} = \gamma \hbar \underline{I} \qquad (I = \pm 1/2) . \tag{II,1}$$

Dabei ist das gyromagnetische Verhältnis γ eine Konstante. In einem Magnetfeld $\underline{H}$ kann das magnetische Moment des Protons zwei Zustände einnehmen, deren Energien voneinander durch die Differenz ΔE getrennt sind

$$\Delta E = 2 \mu H = \gamma \hbar H . \tag{II,2}$$

Daraus ergibt sich die Resonanzfrequenz ω, bei der der Übergang von einem Niveau in das andere erfolgt

$$\omega = \Delta E / \hbar = \gamma H . \tag{II,3}$$

In einer makroskopischen Probe, deren Magnetisierung nur von den Protonen herrührt, ist die Magnetisierung $\underline{M}$ einer Volumeneinheit die Vektorsumme der magnetischen Momente der einzelnen Protonen

$$\underline{M} = \sum_{i=1}^{N} \underline{\mu}_i . \qquad (N = \text{Zahl der Protonen/Volumeneinheit}) \tag{II,4}$$

Da die Spins entweder parallel oder antiparallel zu $\underline{H}$ gerichtet sind, gilt für die Amplitude der Magnetisierung

$$M = \mu (N_+ - N_-) . \tag{II,5}$$

Es gilt $N = N_+ + N_-$, wobei + parallel und - antiparallel bedeutet. Nach dem BOLTZMANN-Gesetz jedoch ist die Besetzung der Niveaus im Gleichgewicht durch die Energieaufspaltung und die Temperatur bestimmt:

$$N_+ = N_- \exp(-\Delta E/kT) \; . \qquad (II,6)$$

Damit kann man Gl. (II,5) umformen zu

$$M = \mu N \frac{\exp(-\Delta E/2\,kT) - \exp(\Delta E/2\,kT)}{\exp(-\Delta E/2\,kT) + \exp(\Delta E/2\,kT)} = \mu N \tanh(\Delta E/2\,KT). \qquad (II,7)$$

Da ΔE klein gegen kT ist, gilt $\tanh(\Delta E/2\,kT) = \Delta E/2\,kT$. Unter Benutzung von Gl. (II,2) schreiben wir

$$M = \mu N \frac{\mu H}{kT} = \chi H \, , \qquad (II,8)$$

wobei $\chi = \mu^2 N/kT$ die magnetische Suszeptibilität ist.

Für Protonen in Wasser ist $\chi = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$. Die daraus resultierende Kernmagnetisierung ist sehr viel kleiner als die Gesamtmagnetisierung, jedoch erzeugt ihre zeitliche Änderung bei geeigneten Bedingungen ein gut meßbares Hochfrequenz-Signal, die freie Kern-Induktion. Da der makroskopische Magnetisierungsvektor $\underline{M}$ die Summe vieler quantenmechanischer Komponenten ist, wird seine zeitliche Änderung entsprechend dem Korrespondenzprinzip mit einer klassischen Bewegungsgleichung beschrieben

$$\dot{\underline{M}} = \underline{M} \times \underline{H} \, . \qquad (II,9)$$

Diese Gleichung ist jedoch deshalb keine vollständige Beschreibung der Bewegung, weil sie die thermischen Ausgleichsvorgänge

($\underline{M} \times \underline{H} \neq 0$) nicht enthält. Daraufhin führte BLOCH zusätzliche phänomenologische Terme ein. Es seien

$$\underline{H} = H_0 \hat{\underline{z}} \qquad \text{(II,10)}$$

und damit

$$\underline{M}_0 = M_0 \hat{\underline{z}} = \chi H_0 \hat{\underline{z}} \qquad \text{(II,11)}$$

die Gleichgewichtswerte des äußeren Feldes und der (makroskopischen) Magnetisierung. Dann gilt zusätzlich zu Gl. (II,9) ein Relaxationsmechanismus für M

$$\dot{M}_x = -M_x/T_2 , \qquad \text{(II,12a)}$$

$$\dot{M}_y = -M_y/T_2 , \qquad \text{(II,12b)}$$

$$\dot{M}_z = -(M_z - M_0)/T_1 . \qquad \text{(II,12c)}$$

Die Konstanten T_1 und T_2 werden nach der Richtung zum magnetischen Feld die longitudinale und die transversale Relaxationszeit genannt. Zwischen diesen beiden Zeiten muß unterschieden werden, weil nur eine Änderung der Magnetisierung in der z-Richtung mit einer Änderung der Energie verbunden ist. Deshalb sind verschiedene Austauschmechanismen für die beiden Relaxationszeiten möglich. T_1 heißt die Spin-Gitter - Relaxationszeit. Sie beschreibt den Austausch der Energie zwischen den Kernspins und der restlichen Probe (Gitter). T_2 wird auch Spin-Spin - Relaxationszeit genannt und charakterisiert Relaxationserscheinungen, die durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kernspins bewirkt werden, wobei die Energie des Spin-Systems unverändert bleibt. Durch die T_2-Relaxation der Magnetisierung geht die Phasenbeziehung eines in x-y - Ebene rotierenden Spinkollek-

tivs verloren. Auch Energieaustauschprozesse durch Umklappen von magnetischen Momenten in der z-Richtung führen zum Phasenverlust und tragen zum T_2-Mechanismus bei. Daher ist auch T_1 niemals kleiner als T_2. In den Fällen, die wir behandeln, ist der Unterschied zwischen den Relaxationszeiten unwesentlich, da die Korrelationszeit der Teilchen klein gegenüber der Periode der Resonanzfrequenz ist.

TORREY [5] erweiterte diese Überlegungen auf Systeme, in denen die räumliche Verteilung der magnetischen Momente durch Massentransport, d.h. Selbstdiffusion beeinflußt wird. Dem lag die Vorstellung zugrunde, daß die Diffusion eines Teilchens mit magnetischem Moment der Diffusion des magnetischen Moments äquivalent ist. Dabei kann man die BLOCHsche Gleichung als Kontinuitätsgleichung des magnetischen Moments auffassen:

$$\frac{\partial \underline{M}}{\partial t} = D \nabla \cdot \nabla (\underline{M} - \underline{M}_0) \; . \qquad \text{(II,14)}$$

Hierbei ist D der Selbtdiffusionskoeffizient. Aus der Kombination der Gln (II,9), (II,12) und (II,14) erhalten wir die vollständige Beschreibung der zeitlichen Veränderung der Magnetisierung

$$\frac{\partial M_x}{\partial t} = \gamma (M \times H)_x - \frac{M_x}{T_2} + D \nabla \cdot \nabla (M_x - M_{xo}) \; , \qquad \text{(II,15a)}$$

$$\frac{\partial M_y}{\partial t} = \gamma (M \times H)_y - \frac{M_y}{T_2} + D \nabla \cdot \nabla (M_y - M_{yo}) \; , \qquad \text{(II,15b)}$$

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = \gamma (M \times H)_z - \frac{(M_o - M_z)}{T_1} + D \nabla \cdot \nabla (M_z - M_{zo}) \; . \qquad \text{(II,15c)}$$

2. $\pi/2$- und π-Puls

Betrachten wir nun ein System mit langer Relaxationszeit in einem homogenen Magnetfeld. Die Lösung von Gl. (II,9) ist:

$$M_x = M_o \sin\vartheta \cos(+\omega_o t) , \qquad \text{(II,16a)}$$

$$M_y = M_o \sin\vartheta \sin(+\omega_o t) , \qquad \text{(II,16b)}$$

$$M_z = M_o \cos\vartheta . \qquad \text{(II,16c)}$$

Dabei ist ϑ der Winkel zwischen der Magnetisierung und der z-Achse und $\omega_o = \gamma H_o$, die Resonanzfrequenz. Wir erhalten eine Präzession um die z-Achse mit der LARMOR-Frequenz ω_o. Nun strahlen wir in die Probe ein Magnetfeld ein, das in der x-y - Ebene mit der Frequenz ω_o rotiert (in der Praxis wird das durch ein periodisches magnetisches Feld in x-Richtung erreicht):

$$\underline{H}_1 \cdot \underline{x} = H_1 \cos(-\omega_o t) , \qquad \text{(II,17a)}$$

$$\underline{H}_1 \cdot \underline{y} = H_1 \sin(-\omega_o t) , \qquad \text{(II,17b)}$$

$$\underline{H}_1 \cdot \underline{z} = 0 , \qquad \text{(II,17c)}$$

wobei H_1 eine Konstante ist. Nach Gl. (II,9) erhalten wir eine überlagerte Präzession um die $\underline{H}_1$-Achse, also eine Nutation. Das heißt, der Winkel ϑ in Gln (II,16) ändert sich

$$\dot{\vartheta} = \gamma H_1 . \qquad \text{(II,18)}$$

Da wir das Feld als Hochfrequenz-Impulse einstrahlen, entspricht der Pulsbreite t_p die Änderung des Winkels ϑ

$$\Delta\vartheta = \gamma H_1 t_p . \qquad \text{(II,19)}$$

Bei $t_p = \pi/(2\gamma H_1)$ sprechen wir von einem $\frac{\pi}{2}$ - Puls und bei $t_p = \pi/(\gamma H_1)$ von einem π-Puls. Wir können also die Gleichgewichtsmagnetisierung in der z-Richtung durch einen $\frac{\pi}{2}$ - Impuls in die x-y - Ebene bringen. Nun erfolgt eine Präzession der Magnetisierung, die ein Signal mit der Frequenz ω_o erzeugt. Die Amplitude A(t) dieses Signals ist die eigentliche Meßgröße des Versuchs. Die zeitliche Änderung wird der freie Induktionsabfall genannt. In einem vollständig homogenen Magnetfeld ist er durch Gl. (II,20) bestimmt:

$$A(t) = A_o \exp[-t/T_2] \; . \qquad \text{(II,20)}$$

Dabei ist A_o die Signalamplitude gleich nach dem $\frac{\pi}{2}$ - Puls ($t = 0$).

An dieser Stelle ist es zweckmäßig, ein rotierendes Koordinatensystem einzuführen (s. Abb. 1). Wir definieren:

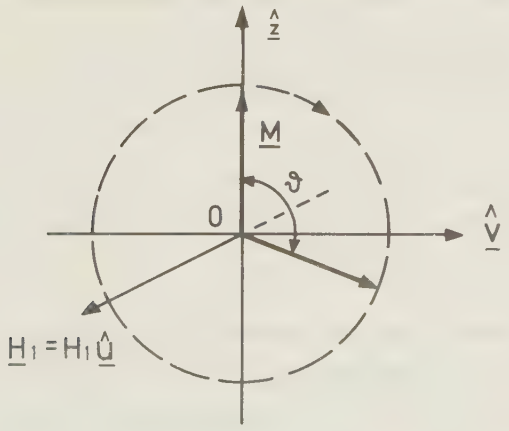


Abb. 1: Darstellung der Magnetisierung M im rotierenden Koordinatensystem bei Einwirkung des H_1 - Feldes

$$\hat{\underline{u}} = \cos(-\omega_0 t)\,\hat{\underline{x}} + \sin(-\omega_0 t)\,\hat{\underline{y}} \,, \qquad \text{(II,21a)}$$

$$\hat{\underline{v}} = \hat{\underline{u}} \times \hat{\underline{z}} \,, \qquad \text{(II,21b)}$$

$$\hat{\underline{z}} = \hat{\underline{z}}' \,, \qquad \text{(II,21c)}$$

wobei ^ den Einheitsvektor bedeutet. In diesem Koordinatensystem vereinfacht sich Gl. (II,17) zu

$$\underline{H}_1 = H_1 \hat{\underline{u}} \,, \qquad \text{(II,22)}$$

und Gl. (II,9) wird geschrieben

$$\dot{\underline{M}} = \gamma \underline{M} \times (\underline{H} - H_0 \hat{\underline{z}}) \,. \qquad \text{(II,23)}$$

Aus Gln (II,22) und (II,23) sehen wir, daß ein H_1-Feld in diesem Koordinatensystem nun eine Schwenkung der Magnetisierung in der v-z - Ebene bewirkt. Daraus ergibt sich eine wichtige Eigenschaft des π-Pulses (s. Abb. 2). Ein beliebiger Magnetisierungsvektor in der u-v - Ebene wird mit einem π-Puls an der u-Achse gespiegelt. Beträgt der Winkel zwischen der Magnetisierung und der u-Achse φ, so ist sein Wert nach dem π-Puls $-\varphi$. Diese Eigenschaft wurde von CARR und PURCELL [6] benutzt, um den Einfluß der Inhomogenität des H_0-Feldes auf den freien Induktionsabfall zu minimieren.

3. Der Einfluß einer Inhomogenität des Magnetfeldes auf den freien Induktionsabfall

Betrachten wir nun den Einfluß einer konstanten Inhomogenität des Magnetfeldes H' in der z-Richtung, deren Betrag klein gegen H_1 ist. Als effektives Feld resultiert

$$\underline{H}_e = (H_0 + H')\,\hat{\underline{z}} \,. \qquad \text{(II,24)}$$

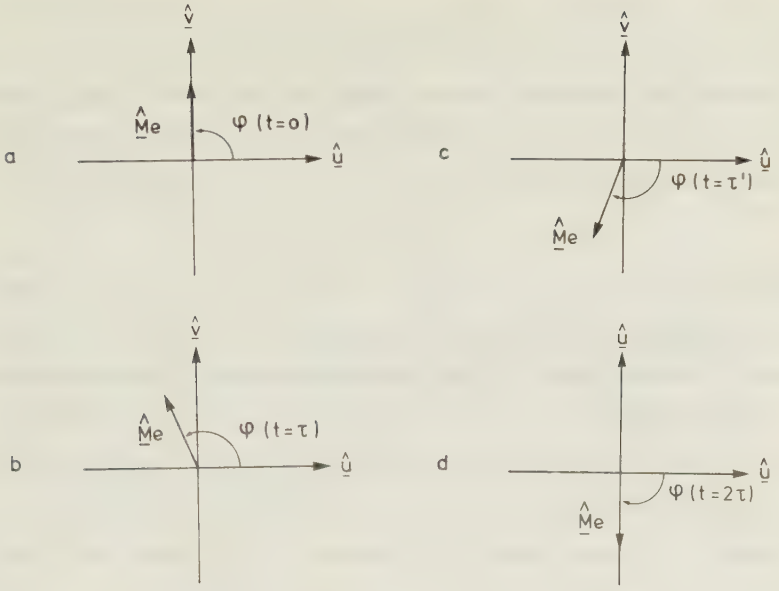


Abb. 2: Schematische Darstellung der Änderung der Magnetisierung eines herausgegriffenen Volumenelementes unter dem Einfluß der Inhomogenität des Magnetfeldes $\underline{H}_o$

a) unmittelbar nach dem $\frac{\pi}{2}$ - Puls

b) unmittelbar vor dem π-Puls

c) unmittelbar nach dem π-Puls

d) zur Zeit des Echos

Der Effekt dieser Inhomogenität während des $\frac{\pi}{2}$ - Pulses kann vernachlässigt werden, jedoch hat nun jedes Volumenelement der Probe eine andere LARMOR-Frequenz

$$\omega_e = \gamma (H_e - H_o) . \qquad (II,25)$$

Das bewirkt, daß in der u-v - Ebene jedes Element mit einer an-

deren Kreisfrequenz rotiert. Es erfolgt ein Auseinanderlaufen der einzelnen Elemente der Gesamtmagnetisierung in der u-v - Ebene, und das gemessene Signal nimmt ab (Defokussierung). Ist die Inhomogenitätsverteilung GAUSS-förmig, so wird die Amplitude des freien Induktionsabfalls, A, wie folgt beschrieben [6]

$$A = A_0 \cdot e^{-(\gamma \Delta H t)^2/2} \quad , \qquad (II,26)$$

wobei ΔH die mittlere Feldinhomogenität ist. Dieser Effekt ist nicht zu vermeiden, da eine Inhomogenität von der mikroskopischen Oberflächenrauhheit der Polschuhe hervorgerufen wird. Es sei bemerkt, daß die Defokussierung allein auf die Inhomogenität zurückzuführen ist; die Diffusion spielt hier keine Rolle. Für einen linearen Feldgradienten g [GAUSS/cm] in der z-Richtung gilt [6]:

$$A = A_0 \, 2 J_1(X) / X \quad ; \quad X = \tfrac{1}{2} \gamma \, g \, dt \, , \qquad (II,27)$$

wobei J_1 die erste BESSEL-Funktion ist und d der Durchmesser der Probe (diese Formel wird benutzt, um bei Absolutmessungen den Feldgradienten zu bestimmen).

Aus diesen Betrachtungen ist ersichtlich, daß die Messung der Diffusion aus dem freien Induktionsabfall praktisch unmöglich ist, da die Gradienten, die zur Messung der Diffusion nötig sind, die Form des Signals völlig ändern.

4. Die Spin-Echo - Technik

Um das Problem der Inhomogenität zu umgehen, benutzen wir eine Überlegung von CARR und PURCELL [6]. Der Phasenwinkel φ_e zwischen dem Vektor der Magnetisierung des Volumenelementes und der u-Achse beträgt nach Gl. (II,25) (s. Abb. 2)

$$\varphi_e(t) = \omega_e t + \varphi_e(0) \; . \qquad \text{(II,28)}$$

Da nach dem $\frac{\pi}{2}$ - Puls alle Elemente sich auf der u-Achse befinden, ist $\varphi_e(0) = \frac{\pi}{2}$. Daher ist zur Zeit τ

$$\varphi_e(\tau) = \omega_e \tau + \frac{\pi}{2} \; . \qquad \text{(II,29)}$$

Strahlen wir nun einen π-Puls ein, so bewirkt seine Spiegelungseigenschaft, daß $\varphi_e(\tau)$ in $-\varphi_e(\tau)$ überführt wird. Da jedoch das statische Feld unverändert bestehen bleibt und daher die Winkelgeschwindigkeit sich nicht ändert, gilt zur Zeit 2τ für alle Elemente:

$$\varphi_e(2\tau) = -\frac{\pi}{2} \; . \qquad \text{(II,30)}$$

Damit ist der Einfluß der Inhomogenität aufgehoben (Refokussierung). Das erhaltene Signal wird das Spin-Echo genannt. In der weiteren Diskussion wird nur die Amplitude eines solchen Echos behandelt. Eine Aneinanderreihung von Echos mittels weiterer π-Pulse im Abstand von 2τ wird CARR-PURCELL - Folge genannt. Die Einhüllende der Echos ist bei vernachlässigbarer Diffusion durch Gl. (II,20) beschrieben. Abbildung 3 zeigt das Signal, wie es auf dem Oszillografenschirm erscheint.

5. Die Messung der Diffusion

Um den Einfluß der Diffusion zu veranschaulichen, betrachten wir den Prozeß der Refokussierung nach dem π-Puls. Wir bemerken, daß die Refokussierung nur zustande kommt, wenn ω_e zeitlich konstant ist. Durch Diffusion in Gebiete unterschiedlicher Feldstärke ändert ein herausgegriffener Kern seine LAR-

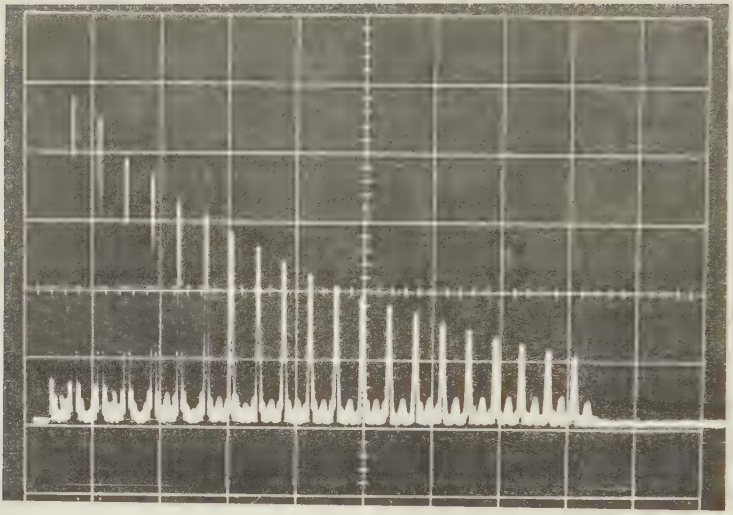


Abb. 3: Oszillografenbild einer CARR-PURCELL - Folge während der Einwirkung eines zeitlich konstanten, linear inhomogenen Magnetfeldes

MOR-Frequenz [Gl. (II,3)]. Damit ist der Phasenwinkel φ von $t = 0$ bis $t = \tau$ nicht mehr gleich dem negativen Winkel $-\varphi'$ bei der Refokussierung nach dem π-Puls zwischen τ und 2τ. Daher ist die Amplitude eine Funktion der Zeit und des angelegten Gradienten geworden.

Das Verhalten der Echo-Amplitude bei einem konstanten linearen Gradienten in Richtung der z-Achse wurde zuerst von CARR und PURCELL [6] beschrieben, indem sie dem Exponentialfaktor in Gl. (II,20) einen Diffusionsterm hinzufügten

$$A = A_0 \exp -t/T_e \ , \qquad (II,31)$$

wobei

$$\frac{1}{T_e} = \frac{1}{T_2} + \frac{D}{3}(\gamma g \tau)^2 \ .$$

Bei weiterer Betrachtung ist ersichtlich, daß die Refokussierung nicht auf zeitlich konstante Gradienten beschränkt ist. Die generelle Bedingung für die Refokussierung lautet:

$$\int_0^{\tau} \omega_e \, dt = \int_{\tau}^{2\tau} \omega_e \, dt \ , \qquad \text{(II,32)}$$

wobei nun $\omega_e = -\gamma H'(t)$ ist. Die Lösung für lineare gepulste Gradienten ist nach STEJSKAL und TANNER [7]

$$\ln\left(A(G)/A(0)\right) = -D\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\gamma^2\delta^2G^2 + K \ . \qquad \text{(II,33)}$$

Dabei ist G die Amplitude der Gradientenpulse, δ die Pulsbreite und Δ der Pulsabstand. Um Gl. (II,32) zu genügen, liegt der erste Puls vor $t = \tau$ und der zweite Puls zwischen τ und 2τ. (s. Abb. 4).

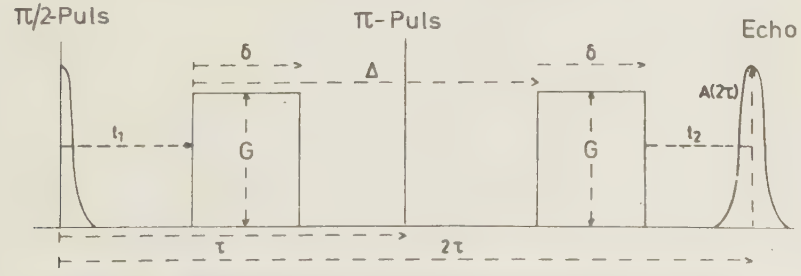


Abb. 4: Zeitschema des Impulsprogramms zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten. Die Gradientenpulse wurden mit eingezeichnet.

Für K gilt:

$$K = \gamma^2 D \delta \left(t_1^2 + t_2^2 + \delta(t_1+t_2) + \frac{2}{3}\delta^2 - 2\tau^2 \right) g_0 G \ .$$

Dabei ist t_1 die Zeit zwischen dem $\frac{\pi}{2}$ - Puls und dem Anfang des ersten Gradientenpulses sowie t_2 die Zeit zwischen dem Ende des zweiten Gradientenpulses und dem Echo. Da die konstante Inhomogenität g_0 sehr klein gegen G ist, kann der Kopplungsterm K vernachlässigt werden. Es sei bemerkt, daß in Gl. (II,32) Amplituden verglichen werden, die zur gleichen Zeit, aber bei verschiedenen Gradienten gemessen wurden $\left(A(t = 2\tau, g = 0) \text{ und } A(t = 2\tau, g = G) \right)$.

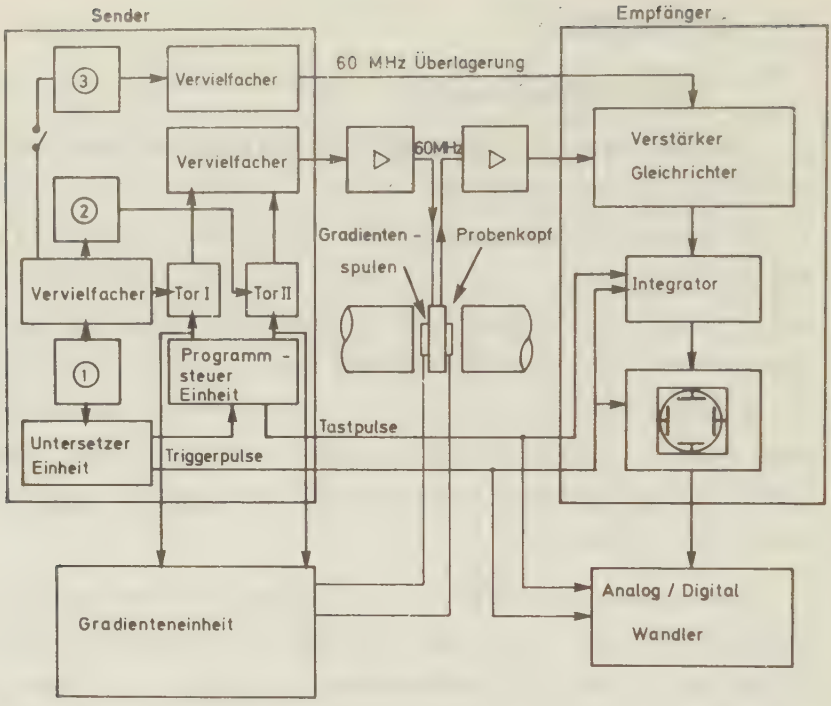
III. EXPERIMENTELLES

1. Das Impulsspektrometer

Die Messungen von Selbstdiffusionskoeffizienten wurden mit einem Impulsspektrometer BKR 304s mit eingebautem Impuls-getastetem Integrator der Firma BRUKER, Karlsruhe, durchgeführt. Für die Thermostatierung der Proben wurde die Einheit BST 100/700 mit Stickstoff als Wärmeträger verwendet. Zur Erzeugung der Gradientenpulse diente die Einheit BKR 300 z 18. Das Ausgangssignal des Impuls-getasteten Integrators wurde mit einem Analog-Digital-Wandler aus diesem Hause (M. KRIŽAN [8]) in digitale Meßwerte umgewandelt. Ein Blockschaltbild der gesamten Apparatur ist in Abb. 5 gegeben.

Alle benötigten Frequenzen und Zeiten des Impulsspektrometers werden von einem 1 MHz Basis-Quarz-Oszillator der Programmsteuereinheit des Spektrometers abgeleitet. Die Meßfrequenz von 60 MHz wird durch Frequenzvervielfachung erreicht. Um zu überprüfen, ob das Magnetfeld der Resonanzbedingung entspricht, wurde die Sendefrequenz mit einer Phasenverschiebung dem Empfangssignal überlagert. Auf dem Oszillografenschirm werden Schwebungen beobachtet, die der Differenz von Senderfrequenz und LARMOR-Frequenz der Kerne bei dem jeweiligen Magnetfeld entsprechen. Wenn nötig, wurde das Magnetfeld manuell nachgeregelt, bis bei Resonanz die Differenz der Frequenzen Null ist.

An der Programmsteuereinheit werden bei der Einstellung der Hochfrequenzimpulse die Öffnungszeit und die Öffnungsdauer für Tor I und II eingestellt. Für Tor I wurde die Öffnungszeit so



① Basis Oszillator 1 MHz

② Phasenregler $\frac{\pi}{2}$ - π - Puls

③ Amplituden- und Phasenregler (Überlagerung)

Abb. 5: Blockschaltbild des Spin-Echo-Gerätes mit Gradienteneinheit und Analog-Digital-Wandler

gewählt, daß die Amplitude des freien Induktionssignals maximiert wurde. Damit wurde durch diesen Impuls die Magnetisierung um $\frac{\pi}{2}$ gedreht. Der π-Puls wurde am Tor II so eingestellt, daß durch wiederholtes Probieren das maximale Echo gefunden wurde. Der Zeitpunkt der Pulse und damit auch ihr Abstand konnte mittels der digitalen Elektronik in diskreten Schritten ein-

gestellt werden. Die Geräte sind so ausgelegt, daß die Öffnungspulse der Tore als Triggerimpulse für die Gradienteneinheit benutzt werden können.

2. Die Gradienteneinheit

Um einen linearen Feldgradienten zu erzeugen, werden zwei HELMHOLTZ-Spulen an die Außenseiten des Probenkopfes befestigt (s. Abb. 5). Sie sind koaxial in z-Richtung angebracht und magnetisch gegeneinander geschaltet. Der Radius beträgt das $2/\sqrt{3}$ - fache ihres Abstandes voneinander, damit ein optimaler Gradient erzeugt wird.

Die Stromquelle zur Erzeugung des Gradientenfeldes (Gradienteneinheit in Abb. 5) kann sowohl kontinuierlich als auch gepulst betrieben werden. Im kontinuierlichen Betrieb ist die maximale Leistung 5 Ampere (ca. 40 G/cm) und im gepulsten Betrieb 25 Ampere (ca. 200 G/cm). Die Größe des Gradienten ist aus dem Strom nicht genau berechenbar, da selbst bei bekannter Geometrie die Spiegelungseigenschaften der Polschuhe von Bedeutung sind. Durch eine geeignete Anordnung wird der Effekt der Polschuhe auf die Linearität ausgeglichen, jedoch ist die Amplitude keine lineare Funktion des Stromes.

Im gepulsten Betrieb werden die Öffnungspulse für Tor I und Tor II des Spektrometers benutzt, um über zwei Verzögerungskreise (V1 und V2) die Gradientenpulse auszulösen. Die Dauer der beiden Pulse ist dieselbe, jedoch ist es nötig, die Amplitude des zweiten Pulses an einem dafür eingebauten Potentiometer nachzujustieren, um die Amplitudengleichheit der beiden Pulse zu erreichen. Das Gerät bietet die Möglichkeit, dem

gepulsten Gradienten einen konstanten Gradienten zu überlagern (maximal 8 G/cm). Dieser Gradient kann dazu benutzt werden, die Inhomogenität des Magneten auszugleichen oder, im Extremfall, um bei sehr starken, kurzen Pulsen die Position des Echos zu stabilisieren.

Um einen uniformen Gradienten zu gewährleisten, ist es notwendig, daß die Probe genau in der Mitte zwischen den Gradientenspulen liegt. Da jedoch das Probenrohr zur Thermostatierung von Stickstoff umspült wird, entsteht notwendigerweise ein Spielraum zwischen der H_1-Spule und dem Probenrohr. Da die bisherige Halterung aus einem Kunststoffkragen bestand, der das Probenrohr umgab und flach auf der Spulenöffnung lag, wurde die Probe durch den entweichenden Strom des Wärmeträgergases erschüttert. Es wurde deshalb ein neuer Kragen hergestellt, der zur Spule hin konisch verjüngt war. Seitliche Schlitze erlaubten dem Gas zu entweichen. Diese Halterung war erschütterungsfrei und erlaubte eine sichere Zentrierung.

3. Ausführung der Messungen

Unter gelegentlicher Prüfung des Feldes auf die Resonanzbedingung wurden der $\frac{\pi}{2}$-Puls (maximales Signal) und der π-Puls (maximales Echo) eingestellt. (Bei der Einstellung der Position der Pulse ist darauf zu achten, daß die einzelnen Zeiten mit denen des eingebauten Impulsprogramms für CARR-PURCELL-Folgen übereinstimmt. Nur so koinzidiert das Echo mit einem Echotastimpuls und wird vom Analog-Digital-Wandler erfaßt.) Daraufhin werden die Gradientenpulse eingestellt. Mittels eines Potentiometers wird die Amplitude des zweiten Impulses korrigiert,

bis Übereinstimmung erreicht ist. Die Ungleichheit der beiden Pulse kann leicht bemerkt werden. Eine grobe Ungleichheit verformt das Echo. Eine geringfügige Fehljustierung verschiebt das Echo von der Zeit $t = 2\tau$ und vermindert die Amplitude. Daher zeigt die maximale Amplitude die optimale Einstellung der Pulse an. Während des ganzen Versuchs wird immer von Zeit zu Zeit die Homogenität des Feldes mit der Überlagerung nachgeprüft.

Es wurde bei jeder Einstellung über 5 Amplituden gemittelt, um ein Maß der Schwankungen zu erhalten. Da die Triggerzeit zwischen den einzelnen Echofolgen 20 - 40 Sekunden betrug (T_1 ca. 20 sec), war es möglich, während der Messung Teile der Auswertung vorzunehmen. Die Zeit τ variierte in 4 msec Schritten von 12 msec bis 56 msec. Die Breite der Gradientenpulse betrug 0,7 bis 2 msec. Die Verzögerungen V1 und V2 betrugen beide 1 msec. (Damit galt $\Delta = \tau$.) Da es in dieser Arbeit auf die relative Genauigkeit ankam, wurde der Literaturwert $D(H_2O) = 2{,}51 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec [9] zur Eichung benutzt.

Die Zuverlässigkeit einer Meßreihe konnte dadurch geprüft werden, daß $\ln(A_0/A)$ gegen $(\Delta - \delta/3)$ aufgetragen wurde [Gl. (II,33)]. Eine ideale Messung ergibt eine Gerade durch den Ursprung. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Echoamplituden lag normalerweise unter der Genauigkeit des Integrators von 1%. Daher konnten zeitlich schwankende Fehljustierungen (ungenügende Thermostatierung, Nullpegeldrift) gut erkannt werden. Die Genauigkeit des Mittelwertes einer Meßreihe schwankte von 1 bis 3%, je nach Stärke des Signals. Da bei den kleineren Signalen A(g) sich die Fehler in der Justierung des π-Pulses und der

Gradientenpulse verstärken, kann die größere Ungenauigkeit durch die rein apparativ bedingte Fehljustierung erklärt werden.

4. Herstellung der Lösungen

Die $AgNO_3$-H_2O - Lösungen wurden aus bidestilliertem Wasser und Silbernitrat (p.a. MERCK) hergestellt. Ausgegangen wurde von einer Stammlösung nahe der Sättigungskonzentration von Silbernitrat. Um die Haltbarkeit der Lösung zu gewährleisten, wurden Staub und Schmutzreste durch Filtration durch eine G4-Glasfritte entfernt. Daraufhin wurden die Meßlösungen durch Verdünnung hergestellt. Die Silbernitrat-Konzentration wurde auf 0,5 % genau nach VOLHARD titriert. Die $AgNO_3$-CH_3CN-D_2O - Lösungen wurden durch Einwaage aus einer 3,0 molalen Silbernitrat-Lösung in Acetonitril hergestellt.

IV. ERGEBNISSE

1. Reines Wasser

Zur Prüfung der Meßmethode wurden zuerst Messungen an reinem Wasser durchgeführt. Die CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL - Methode [10] wurde benutzt um festzustellen, daß die Installation der Gradientenspulen einwandfrei war. Dabei wurden Meßreihen von T_e bei verschiedenen Werten von τ [s. Gl. (II,31)] mit und ohne Gradienten verglichen. Der Gradient wurde aus der Form des Echos nach Gl. (II,27) bestimmt. Bei einer Auftragung von T_e^{-1} gegen τ^2 erwarten wir Geraden mit demselben Ordinatenabschnitt, aber unterschiedlicher Steigung. Die Resultate ($D_{H_2O} = 2{,}58 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1}) stimmten innerhalb der Fehlergrenze mit dem Literaturwert [9] überein. Daraufhin wurden auch Messungen an einer $AgNO_3$-Lösung ausgeführt und danach an denselben Proben die Pulsmethode angewandt. Da die Werte stets innerhalb der Fehlergenauigkeit übereinstimmten, galt die Installation als gesichert.

Die CARR-PURCELL-Folgen wurden mit einem modifizierten Algorithmus nach STREHLOW und JEN [11] ausgewertet, der es erlaubte, die Zuverlässigkeit der einzelnen Pulsfolgen abzuschätzen. Es zeigte sich, daß die Ursache des Fehlers der Serie innerhalb der einzelnen Folgen liegt. Die naheliegende Annahme, daß die Erhitzung der Probe durch die Hochfrequenz-Impulse der Ursprung der Störung ist, reicht völlig aus, um diesen Effekt zu erklären. Da bei der Gradientenpulsmethode nur ein einziges Echo erzeugt wird, kommt dieser Effekt nicht zum Tragen. Ein weiteres Problem bei der Methode nach CARR und PURCELL (das

auch als schwerwiegend zu betrachten ist), ist die Justierung des π-Pulses. Bei angelegten Gradienten sind die Fehljustierungen der π-Pulse additiv, d.h., die MEIBOOM-GILL-Korrektur ist nicht wirksam. Daher erhält man eine zusätzliche Schwankung, die beim einzelnen Echo (nicht bei der Pulsfolge) ausgeschaltet werden kann, da jede einzelne Justierung getrennt optimiert wird.

2. Das System $AgNO_3$-H_2O

Die Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusion des Wassers wurde gemessen (Tabelle I). Der Verlauf des relativen

Tabelle I

Der Selbstdiffusionskoeffizient des Wassers in wäßrigen Silbernitrat-Lösungen

c [Mol/L]	$D \cdot 10^5$ [cm^2/sec]
1,32	2,39
2,54	2,06
3,71	1,91
5,00	1,72
6,29	1,40
7,55	1,31

Diffusionskoeffizienten war nahezu linear (Abb. 6). Ein Vergleich mit der relativen reziproken Viskosität aus der Literatur [12] ergab auch einen nahezu linearen Abfall mit einer etwas stärkeren Steigung. Dieses Verhalten stimmt mit mehreren Untersuchungen anderer 1:1-Elektrolyten [13] überein. $AgNO_3$-H_2O zählt zu den Systemen, bei denen sich der Verlauf des Selbstdiffusionskoeffizienten des Lösungsmittels über den gesamten

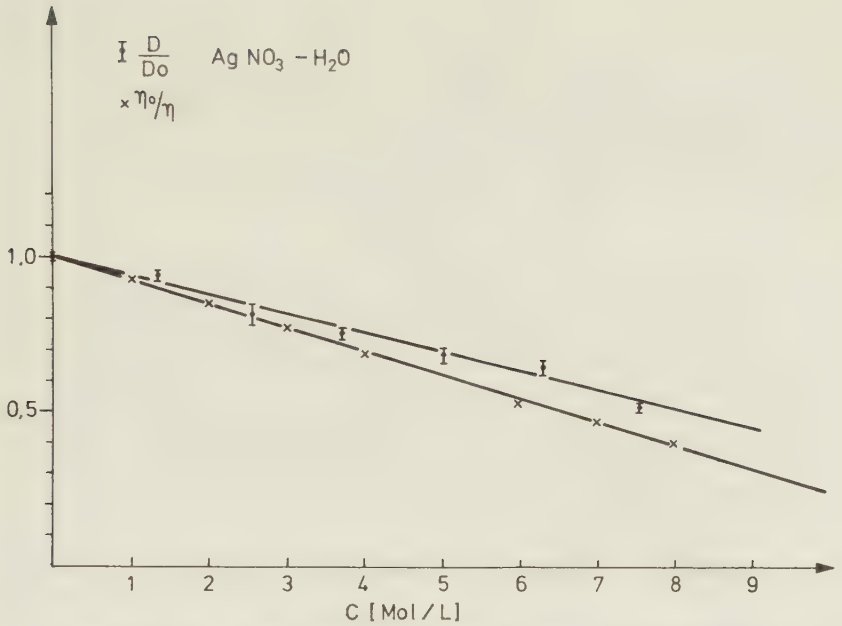


Abb. 6: Der Verlauf des relativen Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers (eigene Messungen) und der relativen reziproken Viskosität von wäßrigen Silbernitrat-Lösungen mit der Konzentration

Konzentrationsbereich als linear beschreiben läßt.

Da der Austausch zwischen Solvathülle und freiem Lösungsmittel schnell ist, kann man den gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers als ein gewichtetes Mittel der entsprechenden Werte für das freie Wasser und das Wasser in der Solvathülle betrachten [14]. Bezeichnen wir mit p, p^+ und p^- die Protonenbrüche des freien Wassers, des Wassers in der Solvathülle des Ag^+ und des NO_3^-, so gilt:

$$D = pD^{O} + p^{+}D^{+} + p^{-}D^{-} , \qquad (IV,1)$$

wobei D^{O}, D^{+} und D^{-} die Selbstdiffusionskoeffizienten des freien Wassers und der Wassermoleküle in den Solvatationshüllen von Kation und Anion sind. Es gilt ferner:

$$p^{+} = S^{+} c/c_{w} , \qquad (IV,2a)$$

$$p^{-} = S^{-} c/c_{w} , \qquad (IV,2b)$$

$$p = 1 - (S^{+} + S^{-}) c/c_{w} . \qquad (IV,2c)$$

Hierbei sind S^{+} und S^{-} die Solvatationszahlen, und c_{w} ist die Gesamtkonzentration des Wassers. Durch Einsetzen von (IV,2) in (IV,1) erhalten wir

$$D - D^{O} = \left(S^{+} (D^{+} - D^{O}) + S^{-} (D^{-} - D^{O}) \right) c/c_{w} . \qquad (IV,3)$$

Ausgehend von Gl. (IV,3) zeigt das Verhalten der gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten der Silbernitratlösungen, daß zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten des Solvatwassers und des freien Wassers ein erheblicher Unterschied besteht und daß das Solvatationsverhalten sich nicht grundlegend mit der Konzentration ändert.

3. Das System $AgNO_3$-D_2O-CH_3CN

Das System Silbernitrat-Acetonitril-Wasser hat den Vorteil, daß das Silbernitrat im Gemisch Acetonitril-Wasser heteroselektiv solvatisiert ist [15]. Das heißt, das Silberion wird bevorzugt von Acetonitril umgeben, während das Nitration vom Wasser solvatisiert wird. Durch Verwendung von D_2O ist es möglich, die Diffusion des Acetonitrils ungestört zu beobachten

und damit auch direkten Aufschluß über das Solvatationsverhalten des Silberions zu erhalten.

Es wurde der Selbstdiffusionskoeffizient des Acetonitrils bei konstanter Konzentration von Silbernitrat (3 Mol/kg Lösungsmittelgemisch) gemessen (s. Tabelle II und Abb. 7). Diese Kon-

Tabelle II

Der Selbstdiffusionskoeffizient des Acetonitrils im System $AgNO_3$-CH_3CN-D_2O. Die Konzentration des Silbernitrats (3 Mol/kg Lösungsmittelgemisch) ist konstant.

$R\left[\frac{\text{Mol } CH_3CN}{\text{kg } (CH_3CN + D_2O)}\right]$	$D \cdot 10^5\left[\frac{cm^2}{sec}\right]$
2,01	1,11
3,61	0,96
5,68	0,84
7,41	0,84
13,3	0,93
14,4	0,95

zentration wurde gewählt, da wegen der Stabilität des Komplexes $Ag(CH_3CN)_2^+$ zu erwarten war, daß bis zu einem Verhältnis von 2 Mol Acetonitril zu 1 Mol Silbernitrat fast sämtliches Acetonitril sich in der Solvathülle des Silberions befindet. Da gerade das Acetonitril in der Solvathülle beobachtet werden sollte, konnte keine viel kleinere Konzentration von Silbernitrat gewählt werden, wenn das Acetonitril-Signal nicht zu klein werden sollte.

Weil bei niedrigen Konzentrationen von Acetonitril das Signal schwach wurde und daher die Optimierung der Einstellung des Spektrometers schwierig war, schien es sinnvoll, mehrere

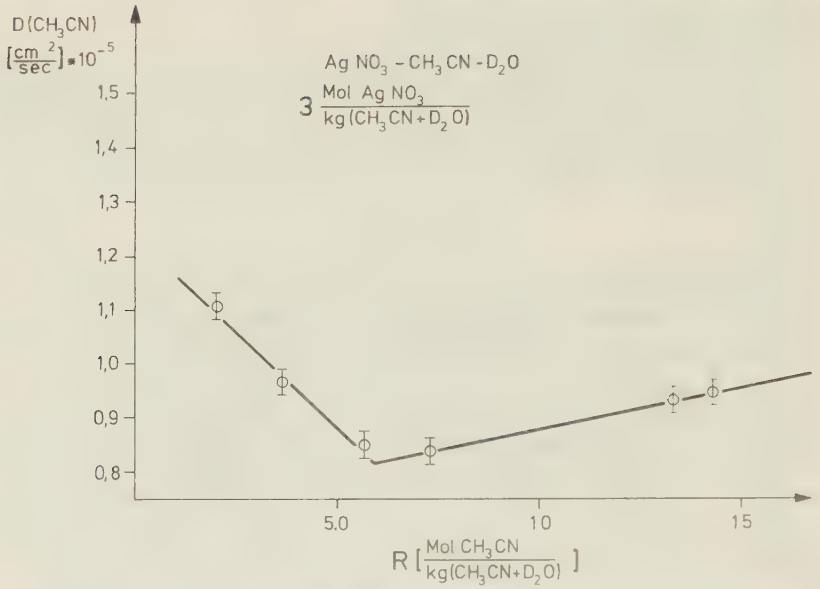


Abb. 7: **Der Selbstdiffusionskoeffizient des Acetonitrils im System $AgNO_3$-CH_3CN-D_2O bei konstanter Silbernitratkonzentration in Abhängigkeit von Mol Acetonitril pro kg Lösungsmittelgemisch**

Meßreihen an denselben Proben durchzuführen, um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zu prüfen. Dabei wurde festgestellt, daß die Meßgenauigkeit von ca. 2,5 % reproduzierbar war, wenn über 10 bis 12 Messungen bei verschiedenen Pulsabständen gemittelt wurde.

Bei der Auftragung des Selbstdiffusionskoeffizienten des Acetonitrils gegen den Anteil des Acetonitrils am Lösungsmittelgemisch R (Mol CH_3CN pro kg Lösungsmittelgemisch) liegen die Meßwerte auf zwei Geraden mit entgegengesetzter Steigung,

die sich bei dem Verhältnis 2 : 1 Acetonitril zu Silbernitrat treffen. Der scharfe Wiederanstieg des Selbstdiffusionskoeffizienten bei dieser Konzentration legt den Schluß nahe, daß dieses Verhalten durch die Existenz des $Ag(CH_3CN)_2^+$ - Komplexes bestimmt ist.

Dieser Deutung liegt eine verkürzte Form der Gl. (IV,1) zugrunde, wobei hier nun das Acetonitril die Rolle des Wassers übernimmt

$$D = D^0 p + p^+ D^+ \quad . \qquad (IV,4)$$

Wegen der selektiven Solvatation wurde p^- gleich Null gesetzt. Solange ein Überschuß an Silberionen herrscht, ist $p = 0$. Das Acetonitril diffundiert mit den langsamen Silberionen. Ist die Solvatationshülle der Silberionen mit Acetonitril gesättigt, so wächst der Anteil des frei diffundierenden Acetonitrils mit der Konzentration. Da das freie Acetonitril wesentlich schneller diffundiert, wächst der gemessene Selbstdiffusionskoeffizient. Da jedoch diese Deutung keine Erklärung für die Abnahme des Selbstdiffusionskoeffizienten bei $R < 6$ liefert, war es notwendig, die Eigenschaften der Ionen und des reinen Lösungsmittelgemisches zu betrachten. Es wurden einige Messungen am reinen Lösungsmittelgemisch durchgeführt, die die Messungen von BEZRUKOV [16] am System CH_3CN-H_2O bestätigten. Diese ergaben ein Minimum des Selbstdiffusionskoeffizienten des Acetonitrils bei dem Molenbruch 0,15 von Acetonitril.

Zur Untersuchung des Verhaltens des Ion-Lösungsmittel - Komplexes wurden die Messungen von Leitfähigkeit und Überführungszahlen von STREHLOW und KOEPP [17] herangezogen. Der Wert

der Einzelleitfähigkeit des Silberions λ_+^o bei hoher Verdünnung ergibt mit Hilfe der NERNST-EINSTEIN - Beziehung

$$\frac{D_+^o}{RT} = \frac{\lambda_+^o}{F^2} \qquad \text{(IV,5)}$$

den Selbstdiffusionskoeffizienten des solvatisierten Ag^+-Ions, wobei F die FARADAY-Konstante ist. Entsprechendes gilt für NO_3^-. Die Diffusionskoeffizienten beider Ionen haben auch ein Minimum bei $x_{CH_3CN} = 0{,}15$. Dies läßt sich durch den Einfluß der Viskosität auf die Diffusion erklären. Da der Selbstdiffusionskoeffizient von Acetonitril dem des Silberions näher ist als dem des Nitrations, ist die Annahme der selektiven Solvatation auch bei Transportphänomenen bestätigt. Da jedoch die interionischen Wechselwirkungen bei den Messungen an konzentrierten Lösungen von Silbernitrat berücksichtigt werden müssen, sind quantitative Aussagen über die Solvatationszahl allein aus den Transportgrößen ohne Kenntnis der Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen nicht möglich.

V. ANWENDUNG DER THERMODYNAMIK IRREVERSIBLER PROZESSE AUF BINÄRE LÖSUNGEN SYMMETRISCHER ELEKTROLYTE

Die Entwicklung der Thermodynamik irreversibler Prozesse ermöglicht die Beschreibung vektorieller Transportprozesse ohne Einschränkung. Es ist möglich, mit dem in dieser Theorie enthaltenen Formalismus der linearen Transportkoeffizienten die Phänomene der Diffusion und des elektrolytischen Stromtransportes phänomenologisch zu beschreiben. Die Berechnung dieser Parameter aus den entsprechenden Messungen wurde für binäre Elektrolytlösungen von MILLER [18] sowie von BARANOWSKI und CUKROWSKI [19] eingehend diskutiert. In beiden Behandlungen wurde ein eindimensionaler isothermer Transport bei mechanischem Gleichgewicht zugrunde gelegt.

1. Allgemeine thermodynamische Betrachtung

Wir betrachten ein isothermes System ohne chemische Reaktion unter Vernachlässigung der Gravitation. Die Anzahl der Komponenten sei $q+1$. Wir wählen den Index 0 für das Lösungsmittel. Dann gilt für die pro Volumeneinheit pro Sekunde erzeugte Entropie

$$\sigma T = \sum_{i=o}^{q} J_i X_i , \qquad (V,1)$$

wobei X_i eine generalisierte thermodynamische Kraft darstellt und J_i der dazu konjugierte Fluß der Komponente i ist

$$X_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial x} - z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} . \qquad (V,2)$$

Hier ist μ das chemische Potential, φ das elektrische Potential, F die FARADAY-Konstante, z_i die Valenz der Komponente i und x die Ortskoordinate. Die Flüsse und Kräfte sind durch lineare Beziehungen miteinander verknüpft

$$J_i = \sum_{j=o}^{q} L_{ij} X_j \qquad (i = 0...q) \; . \qquad (V,3)$$

Die phänomenologischen Koeffizienten dieser Beziehungen haben die Dimension einer Beweglichkeit mal einer Konzentration. Da sowohl bei den Flüssen als auch bei den Kräften die Ortskoordinate auftritt, ändert sich die Bedeutung der Koeffizienten je nach Bezugssystem. Sind die Flüsse und die Kräfte in Gl. (V,1) unabhängig voneinander, so gilt die ONSAGER-Beziehung für die phänomenologischen Transportkoeffizienten

$$L_{ij} = L_{ji} \; . \qquad (V,4)$$

Nach der GIBBS-DUHEM - Gleichung herrscht zwischen den Kräften eine lineare Beziehung

$$\sum_{i=o}^{q} c_i X_i = 0 \; , \qquad (V,5)$$

wobei c_i die Konzentration der Komponente i in Mol/L bedeutet. Da keine chemische Reaktion zugelassen ist, gilt für die Flüsse nach dem Massenerhaltungsprinzip

$$\sum_{i=o}^{q} v_i J_i = 0 \; , \qquad (V,6)$$

wobei v_i das partielle Molvolumen ist. Wie von KIRKWOOD [20] bemerkt worden ist, impliziert Gl. (V,6) eine Festlegung auf das Volumen-fixierte (FICKsche) Bezugssystem.

Da zwischen den Flüssen und zwischen den Kräften in diesem Bezugssystem eine lineare homogene Beziehung besteht, sind die Transportkoeffizienten nicht eindeutig definiert und deshalb auch die ONSAGER-Beziehung nicht unbedingt gültig. Wie jedoch von De GROOT und MAZUR [21] gezeigt wurde, ist es immer möglich, die Koeffizienten so zu wählen, daß Gl. (V,4) uneingeschränkt gilt.

Dieses Problem taucht in der Behandlung von MILLER [18] nicht auf, da er das Lösungsmittel als Bezugssystem für seine Betrachtung wählte (HITTORF-Bezugssystem). Nach der Umformung von Gl. (V,1) zu

$$T\sigma = J_o X_o + \sum_{i=1}^{q} J_i X_i \qquad (V,7)$$

erhält er unter Benutzung von Gl. (V,5)

$$T\sigma = \sum_{i=1}^{q} \left[J_i - \frac{c_i}{c_o} J_o \right] X_i \,. \qquad (V,8)$$

Da im HITTORF-Bezugssystem der Fluß des Lösungsmittels definitionsgemäß gleich Null ist, gilt

$$J_i^* = J_i - \frac{c_i}{c_o} J_o \qquad (i = 1 \ldots q) \,. \qquad (V,9)$$

Daher erhalten wir für das HITTORF-Bezugssystem:

$$T\sigma = \sum_{i=o}^{q} J_i^* X_i \,, \qquad (V,10)$$

$$J_i^* = \sum_{j=1}^{q} l_{ij} X_j \quad (i = 1...q) \,, \qquad (V,11)$$

$$l_{ij} = l_{ji} \qquad (i,j = 1...q) \,. \qquad (V,12)$$

Mit dieser Betrachtungsweise wird aber in Kauf genommen, daß der Einfluß der Solvatation nicht explizit diskutiert werden kann, da das gesamte Lösungsmittel die Bezugssubstanz ist.

BARANOWSKI und CUKROWSKI [19] benutzten das nicht solvatisierte Lösungsmittel als Bezugssystem (WASHBURN-Bezugssystem), da in diesem System die Flüsse linear unabhängig sind und damit die Gültigkeit der ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehung gewährleistet ist. Sie zeigten ferner [22], daß zwischen den Transportkoeffizienten der beiden Bezugssysteme folgende Beziehung besteht:

$$l_{ik} = L_{ik} + \frac{c_i c_k}{c_o^2} L_{oo} - \frac{1}{c_o}\left(c_k L_{io} + c_i L_{ok}\right) \qquad (i,k = 1...q) \,. \qquad (V,13)$$

Der Vorteil der Betrachtungsweise von BARANOWSKI und CUKROWSKI ist, daß die Solvatationszahlen explizit eingeführt werden können. Nach der klassischen Definition ist der Fluß des Lösungsmittels bei konstantem chemischem Potential des Lösungsmittels gleich dem Fluß des Lösungsmittels in der Solvathülle

$$J_o = \sum_{i=1}^{q} S_i J_i \qquad \text{bei} \quad X_o = 0 \,. \qquad (V,14)$$

Durch Einsetzen in Gl. (V,3) (s. auch FALKENHAGEN [23]) erhalten wir

$$L_{io} = L_{oi} = \sum_{j=1}^{q} S_j L_{ij} \,. \qquad (V,15)$$

In ihrer Arbeit schlagen BARANOWSKI und CUKROWSKI [19] vor, aus Messungen der Lösungsmittelüberführung L in vier verschiedenen Systemen, die dieselben Ionen enthalten (z.B. L_{NaCl}, L_{KCl}, L_{KBr} und L_{NaBr}), die Solvatationszahlen zu berechnen, um daraus die Transportkoeffizienten L_{io} zu erhalten. Der praktische Vorteil dieser Methode ist allerdings schwer zu erkennen. Sind die Solvatationszahlen bekannt, so ist es nicht nötig, die Solvatation anhand anderer Messungen zu diskutieren. Auch ist es wünschenswert, die Solvatationszahlen anhand von Messungen an einem System allein zu bestimmen.

Ein Schema, das die Bestimmung der Solvatationszahlen der Ionen mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse erlaubt, ist in den vorherigen Betrachtungen enthalten. Die HITTORF-Transportkoeffizienten l_{ij} lassen sich ohne Kenntnis der Solvatationszahlen bestimmen. Dasselbe gilt für die Koeffizienten L_{ij} $(i,j = 1,q)$. Sind diese Koeffizienten sowie L_{oo} aus experimentellen Werten berechnet, so erhält man aus Gl. (V,13) die Werte der L_{io} - Koeffizienten. Daraufhin löst man das Gleichungssystem (V,15), um die Solvatationszahlen der einzelnen Ionen zu erhalten.

2. Berechnung der Solvatationszahlen einer binären 1:1-Elektrolytlösung

Die Berechnung der Transportkoeffizienten im HITTORF-System l_{ij} aus experimentellen Werten ist in der Arbeit von MILLER [18] entwickelt worden und wurde auf mehrere binäre Systeme angewendet [18,24-26]. Für binäre 1:1-Elektrolytlösungen gilt:

$$\frac{l_{11}}{c} = \frac{D_v}{2RT(1+G)} + \frac{t_1^2 \Lambda}{F^2} , \qquad (V,16a)$$

$$\frac{l_{22}}{c} = \frac{D_v}{2RT(1+G)} + \frac{t_2^2 \Lambda}{F^2} , \qquad (V,16b)$$

$$\frac{l_{12}}{c} = \frac{D_v}{2RT(1+G)} + \frac{t_1 t_2 \Lambda}{F^2} . \qquad (V,16c)$$

Hierbei ist

$$G = \frac{d \ln \gamma}{d \ln m} .$$

Dabei ist γ der molale Aktivitätskoeffizient und m die Molalität. D_v ist der Diffusionskoeffizient des Salzes im FICKschen Bezugssystem und Λ die Äquivalentleitfähigkeit.

Aus der Arbeit von BARANOWSKI und CUKROWSKI [19] entnehmen wir die Berechnung der Transportkoeffizienten im WASHBURN-Bezugssystem:

$$L_{oo} = \frac{D_o^* c_o}{RT} , \qquad (V,17a)$$

$$L_{11} = \frac{D_1^* c}{RT} , \qquad (V,17b)$$

$$L_{22} = \frac{D_2^* c}{RT} , \qquad (V,17c)$$

$$L_{12} = L_{21} = \frac{1}{2}\left[L_{11} + L_{22} - \frac{\varkappa}{F^2} \right] . \qquad (V,17d)$$

Hierbei bedeutet D_o^*, D_1^* und D_2^* den Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers, des Kations und des Anions. $\varkappa$ ist die elektrische Leitfähigkeit und c_o die Konzentration des Wassers. Nun sind aus (V,13) die Koeffizienten L_{io} berechnenbar

$$L_{o1} = L_{1o} = \frac{c_o}{2}\left[\frac{D_1^*}{RT} - \frac{D_v}{2RT(1+G)} - \frac{t_1^2 \Lambda}{F^2} \right] + \frac{cD_o}{RT} , \qquad (V,18a)$$

$$L_{2o} = L_{o2} = \frac{c_o}{2}\left[\frac{D_2^*}{RT} - \frac{D_v}{2RT(1+G)} - \frac{t_2^2 \Lambda}{F^2} \right] + \frac{cD_o}{RT} . \qquad (V,18b)$$

Dabei ist $c_1 = c_2 = c$. Damit erhalten wir zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten

$$L_{o1} = S_1 L_{11} + S_2 L_{12} , \qquad (V,19a)$$

$$L_{o2} = S_1 L_{12} + S_2 L_{22} . \qquad (V,19b)$$

Aus den Gln (V,17), (V,18) und (V,19) sehen wir, daß zur Berechnung der Solvatationszahlen des Anions und des Kations der Diffusionskoeffizient, die elektrische Leitfähigkeit, die HITTORF-Überführungszahl, der Aktivitätskoeffizient, die Dichte und die Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers und der Ionen notwendig sind.

Für das System $NaCl-H_2O$ wurden diese Berechnungen durchgeführt, da alle notwendigen Daten über den ganzen Konzentrationsbereich vorhanden sind. Die HITTORF-Transportkoeffizien-

wurden der Arbeit von HAASE und RICHTER [25] entnommen. Die Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers [13] und der Ionen [27] wurden mit Hilfe eines Interpolationsalgorithmus* zur Berechnung der WASHBURN-Transportkoeffizienten benutzt. Die Solvatationszahlen sind in Abb. 8 als Funktion der Konzentration aufgezeichnet worden.

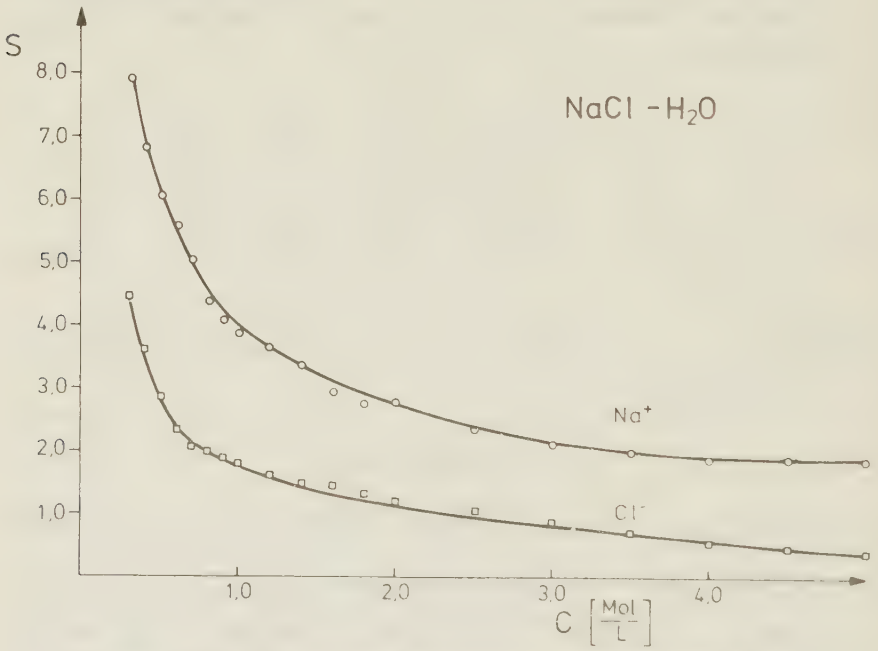


Abb. 8: Die berechneten Solvatationszahlen des Natrium- und des Chlor-Ions in NaCl-H_2O

Diese Betrachtungsweise hat den Vorteil, daß sie formal klar definiert ist und daß die berechneten Solvatationszahlen

* Die Berechnungen wurden an der UNIVAC 1108 - Anlage der Gesellschaft für Wissenschaftliche Datenverarbeitung mbH, Göttingen, ausgeführt

aus den Meßwerten hervorgehen, wenn die Thermodynamik irreversibler Prozesse für ein Koordinatensystem benutzt wird, das mit den die Ionen nicht solvatisierenden Lösungsmittelmolekülen verbunden ist. Bei hohen Salzkonzentrationen ist es jedoch schwierig sich vorzustellen, welche Lösungsmittelmoleküle die Ionen nicht solvatisieren.

VI. DISKUSSION

Um die Diskussion der Transportkoeffizienten im HITTORF-System zu erleichtern, ist es zweckmäßig, eine Umformung vorzunehmen. Da $t_1 + t_2 = 1$ gilt, ist

$$t_1^2 = t_1(1-t_2) = t_1 - t_1 t_2 \,, \qquad \text{(VI,1a)}$$

$$t_2^2 = t_2(1-t_1) = t_2 - t_1 t_2 \,. \qquad \text{(VI,1b)}$$

Damit kann man Gl. (V,6) wie folgt schreiben

$$\frac{l_{11}}{c} = \frac{l_{12}}{c} + \frac{t_1 \Lambda}{F^2} \,, \qquad \text{(VI,2a)}$$

$$\frac{l_{22}}{c} = \frac{l_{12}}{c} + \frac{t_2 \Lambda}{F^2} \,, \qquad \text{(VI,2b)}$$

$$\frac{l_{12}}{c} = \frac{D_v}{2RT(1+G)} - \frac{t_1 t_2 \Lambda}{F^2} \,. \qquad \text{(VI,2c)}$$

Bei hohen Verdünnungen gilt das NERNST-HARTLEY - Gesetz

$$\frac{D_v}{2RT} = \frac{t_1 t_2 \Lambda}{F^2} \,, \qquad \text{(VI,3)}$$

und damit ist l_{ij}/c gleich Null. In diesem Bereich gilt auch die NERNST-EINSTEIN - Beziehung

$$\frac{D_1^*}{RT} = \frac{t_1 \Lambda}{F^2} \,, \qquad \text{(VI,4a)}$$

$$\frac{D_2^*}{RT} = \frac{t_2 \Lambda}{F^2} \,. \qquad \text{(VI,4b)}$$

Daher sind l_{11} und l_{22} sowie L_{11} und L_{22} als eine Beweglichkeit mal einer Konzentration zu betrachten. Die Koeffizienten l_{12}/c und L_{12}/c erlauben uns, bei höheren Konzentrationen die gegenseitige Wechselwirkung der Anionen und der Kationen zu berücksichtigen.

Setzen wir in Gl. (V,13) die entsprechenden Meßgrößen ein, so erhalten wir

$$D_1^* = \frac{l_{11}}{c} RT - \frac{c}{c_o}\left\{D_o^* - 2\frac{L_{o1}}{c} RT\right\} , \qquad (VI,5a)$$

$$D_2^* = \frac{l_{22}}{c} RT - \frac{c}{c_o}\left\{D_o^* - 2\frac{L_{o2}}{c} RT\right\} . \qquad (VI,5b)$$

Während im vorherigen Kapitel die Kenntnis aller Transportgrößen benutzt wurde, um die Solvatationszahlen zu bestimmen, wollen wir nun mit einer Abschätzung der Solvatation die fehlenden Selbstdiffusionskoeffizienten berechnen. Da der Term $L_{oi}/c \cdot RT$ die Dimensionen eines Diffusionskoeffizienten hat und bei $c \rightarrow 0$ endlich ist, ist Gl. (VI,5) formal eine erweiterte NERNST-EINSTEIN - Beziehung mit einem konzentrationsabhängigen Korrekturterm. Bei nicht zu hoher Konzentration ist daher die Näherung

$$D_i^* = \frac{l_{ii}}{c} RT \qquad (i = 1,2) \qquad (VI,6)$$

für eine quantitative Abschätzung brauchbar.

Auch bei hohen Konzentrationen ist die Verwendung von Gl. (VI,6) erlaubt, da man annehmen darf, daß die Ionenwechselwirkung - die ja in l_{ij} berücksichtigt ist - die Ion-Lösungsmittel -

Wechselwirkung überwiegt. In den Abbidlungen 9a und b ist der Verlauf dieser Näherung mit dem der gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten verglichen worden. Man sieht, daß das Verhalten des Näherungswertes dem des gemessenen Wertes über den ganzen Konzentrationsbereich ähnlich ist. Bei Natrium beträgt die maximale Abweichung 15 % und bei Chlor 10 %. Da in konzentrierten wäßrigen Silbernitrat-Lösungen keine Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen bekannt sind, wollen wir als Näherung Gl. (VI,6) benutzen, um die Summe der Solvatationszahlen aus Gl. (IV,3) zu berechnen.

Aus einer früheren Arbeit [26] ist bekannt, daß die Beweglichkeiten l_{ii}/c des Silber- und des Nitrat-Ions sehr ähnlich sind (s. Abb. 10). Im Rahmen dieser Abschätzung ist es deshalb zulässig, in Gl. (IV,3) die einzelnen Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen durch deren Mittelwert zu ersetzen

$$(D - D_o)\frac{c_w}{c} = (D_I - D_o)\,h \,, \qquad \text{(VI,7)}$$

wobei D^+ und D^- durch D_I ersetzt wurden,

$$D_I = (D^+ + D^-)/2$$

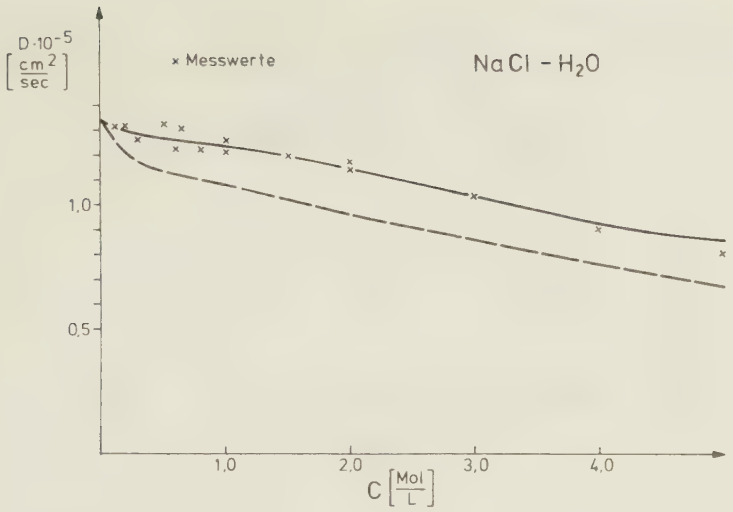
und

$$h = S^+ + S^-$$

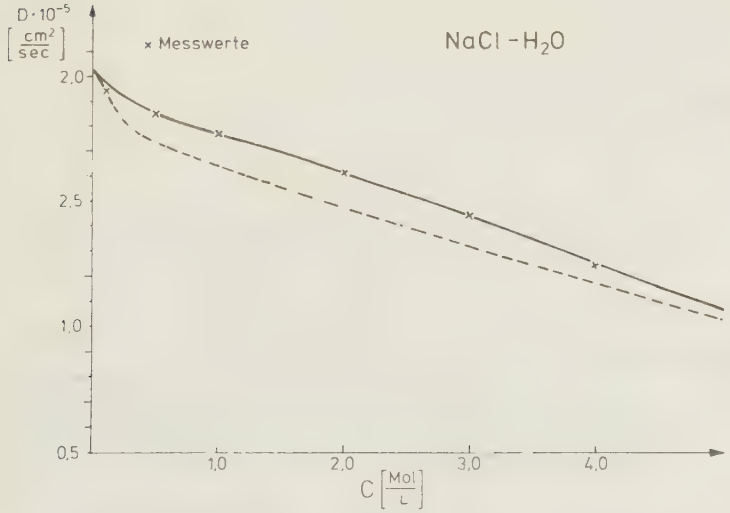
ist. Für D können wir schreiben

$$D = D_o - Bc \,, \qquad \text{(VI,8)}$$

wobei $B = 0{,}1688 \cdot 10^{-5}$ [L cm^2/Mol sec] durch eine lineare Regressionsrechnung aus Tabelle I erhalten wurde. Zur Berechnung wurde dann folgende Gleichung benutzt:



(a)



(b)

Abb. 9: Der Verlauf des Selbstdiffuionskoeffizienten des Kations (a) und des Anions (b) verglichen mit den Werten, die aus der Arbeit von HAASE und RICHTER [25] mit Gl. (VI,6) berechnet wurden (gestrichelte Linie)

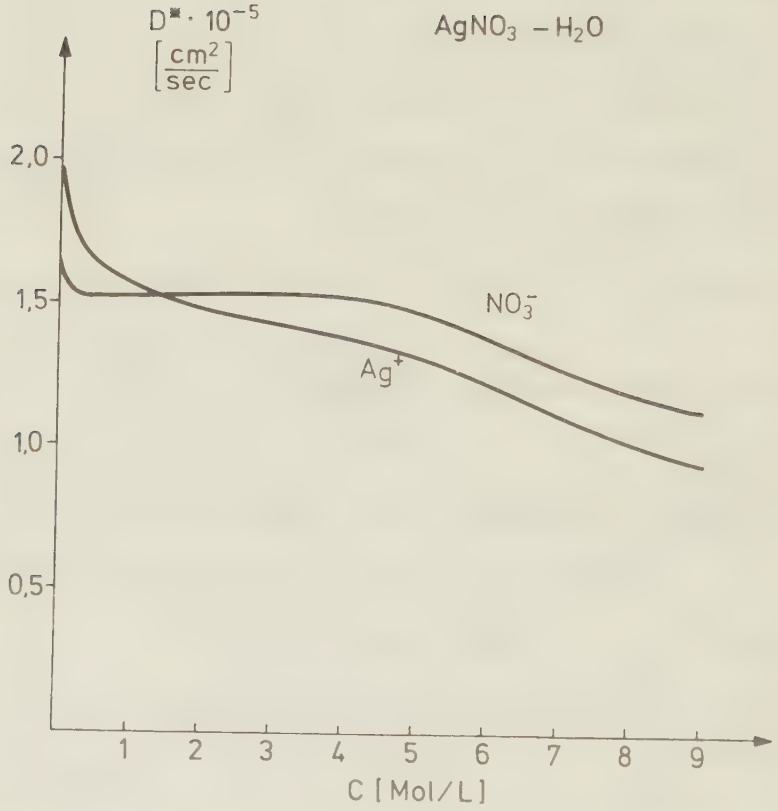


Abb. 10: Aus Gl. (VI,6) berechnete Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen. Die Transportkoeffizienten wurden der Arbeit von MILLER und PIKAL [28] entnommen.

$$h = \frac{B \cdot c_w}{D_I - D_o} \,. \qquad \text{(VI,9)}$$

Extrapoliert zu hohen Verdünnungen erhält man $h(c \longrightarrow 0) = 12{,}8$.

Zur Berechnung von D_I wurden die neuesten Ergebnisse aus der Literatur [28] benutzt. Die Werte von h sind als Funktion der Konzentration in Abb. 11 aufgezeichnet worden.

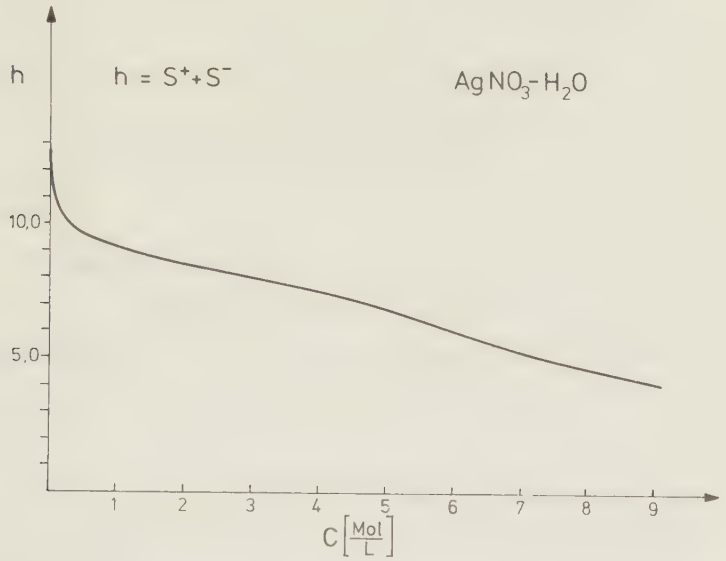


Abb. 11: Die Summe der Solvatationszahlen von $AgNO_3$-H_2O als Funktion der Konzentration

Obwohl es möglich ist, die vorhergehende thermodynamische Behandlung auf Ionen in Lösungsmittelgemischen auszudehnen, würde dies den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Selbst bei einem mehrfach bearbeiteten System wie $AgNO_3$-CH_3CN-H_2O fehlen die Daten für eine qualitativen Abschätzung. Die Vervollständigung dieser Daten würde sehr zur Deutung der Solvatation bei Transportprozessen beitragen, da die selektive Solvatation des Ag^+-Ions von zwei Acetonitril-Molekülen mit den experimentellen

Ergebnissen dieser Arbeit völlig übereinstimmt. Damit wäre es möglich, einen Zusammenhang zwischen Solvatationszahlen aus Transportmessungen und Gleichgewichtsbestimmungen [29] zu erhalten.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit behandelt an zwei Beispielen den Zusammenhang von Ionensolvatation und Selbstdiffusion in Elektrolytlösungen und enthält Messungen der Selbstdiffusion des Lösungsmittels in einem binären und ternären System. Dazu mußte ein schon vorhandenes Spin-Echo-Gerät durch den Einbau einer Gradienteneinheit erweitert werden. Die Zeit für Messung und Auswertung konnte mit Hilfe eines Datenspeichers stark reduziert werden.

Von W. NERNST stammt der Vorschlag, die Solvatationszahlen von Ionen aus Messungen des Diffusionskoeffizienten und der HITTORF-Überführungszahl zu bestimmen, indem man die Konzentrationsänderungen auf die Bewegung des freien, die Ionen nicht solvatisierenden Lösungsmittels bezieht (WASHBURN-System). NERNST [1] führte dann Versuche durch, in denen er zu den Lösungen eine gegenüber den Ionen "inerte" Bezugssubstanz als Indikator der Bewegung des freien Lösungsmittels gab. In späteren Arbeiten [2] wurde durch Experimente gezeigt, daß die Bezugssubstanzen nur in einer Näherung als inert gelten können. BARANOWSKI und CUKROWSKI [19] berechneten darauf im Rahmen der Thermodynamik irreversibler Prozesse die Materieflüsse in binären Elektrolytlösungen aus der Leitfähigkeit, der Überführungszahl, den Diffusionskoeffizienten und den Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen und des Lösungsmittels. Sie zeigten, daß sowohl die Lösungsmittelüberführung wie auch die Solvatationszahlen im Rahmen dieser Theorie definiert werden können und daß damit die Notwendigkeit einer Bezugssubstanz aufge-

hoben ist. Es zeigte sich jedoch, daß gerade die Genauigkeit der schwierig zu messenden Selbstdiffusionskoeffizienten entscheidend ist (bei den Berechnungen taucht das Problem der Bestimmung der Differenz zwischen zwei ähnlichen Größen auf). Eine weitere Schwierigkeit ist die Tatsache, daß nur selten alle notwendigen Meßgrößen vorliegen.

Für das System $NaCl-H_2O$ sind bis zu hohen Konzentrationen alle Meßgrößen vorhanden. Es wurde deshalb als Beispiel herangezogen (s. Abb. 8). Da für das System $AgNO_3-H_2O$ die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen bei höheren Konzentrationen fehlen, wurde mit einer Näherung die Summe der Solvatationszahlen berechnet.

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, daß in Lösungen von Silbernitrat in Mischungen von Acetonitril-Wasser der Komplex $Ag(CH_3CN)_2^+$ vorliegt. So findet man z.B. bei Leitfähigkeitsmessungen, daß ausgehend von wäßrigen Silbernitrat-Lösungen die Beweglichkeit von Ag^+ bei Zugabe von Acetonitril abnimmt, d.h., daß der STOKESsche Radius zunimmt. Nun lautete die Frage: Kann diese spezifische Wechselwirkung von Ag^+ mit CH_3CN in D_2O-Lösungen aus Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten von CH_3CN entnommen werden? Selbst in 5 molalen Silbernitrat-Lösungen war es wegen des kleinen Protonensignals äußerst schwierig, den Selbstdiffusionkoeffizienten zu bestimmen, wenn die CH_3CN-Konzentration kleiner als 6 molal war. Dennoch wurde eine Änderung der Konzentrationsabhängigkeit der Meßwerte bei einem Verhältnis von CH_3CN zu $AgNO_3$ von 2:1 beobachtet. Das heißt, durch die Anlagerung von Acetonitril an das Silberion wird die Diffusionsbewegung von CH_3CN so sehr reduziert, daß sich auch

in 3-molalen Lösungen die bevorzugte Solvatation in der Selbstdiffusion bemerkbar macht.

Aus allen diesen Ergebnissen folgt, daß die Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel in konzentrierten Elektrolytlösungen auch Aussagen über ihre Wechselwirkung mit den Ionen ermöglicht.

VIII. LITERATUR

[1] W. NERNST, Gött. Nachr. 1900, 68.

[2] L.G. LONGSWORTH, J. Amer. chem. Soc. 69 (1947) 1288.

[3] H. KIM and G. REINFELS, J. Sol. Chem. 2 (1973) 477.

[4] A. ABRAGAM, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford 1961.

[5] H.C. TORREY, Phys. Rev. 104 (1956) 563.

[6] H.Y. CARR and E.M. PURCELL, Phys. Rev. 94 (1954) 630.

[7] E.O. STEJSKAL and J.E. TANNER, J. Chem. Phys. 42 (1965) 288.

[8] M. KRIŽAN and H. STREHLOW, Chem. Instr. 5 (1973/74) 99.

[9] N.J. TRAPPENIERS, C.J. GERRITSMA, and P.H. OOSTING, Physics Letters 18 (1965) 256.

[10] S. MEIBOOM and D. GILL, Rev. Sci. Instr. 29 (1958) 688.

[11] H. STREHLOW and J. JEN, Chem. Instr. 3 (1971) 47.

[12] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II/5a, S. 351, 6. Aufl., Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1969.

[13] D.W. McCALL and D.C. DOUGLASS, J. phys. Chem. 69 (1965) 2001.

[14] J. KÄRGER, Ann. Phys. 24 (1969) 1.

[15] H. STREHLOW and H. SCHNEIDER, J. Chim. Phys., Numéro spécial (1969) 118.

[16] O.F. BEZRUKOW, D.K. TOROPOW und W.P. FOKANOW, Tepl. Dvizhenie Mol. Mezmol. Vzainodeistvie Zhdik. Rastvorakh (Russisch) 1969, 307

[17] H. STREHLOW und H.-M. KOEPP, Z. Elektrochem. 62 (1958) 373.

[18] D.G. MILLER, J. Phys. Chem. 70 (1966) 2639.

[19] B. BARANOWSKI und A.S. CUKROWSKI, Z. phys. Chem. 228 (1965) 292.

[20] J.G. KIRKWOOD, R.L. BALDWIN, P.J. DUNLOP, L.J. GOSTING, and G. KEGELES, J. chem. Phys. 33 (1960) 1505.

[21] S.R. de GROOT and P. MAZUR, "Non-Equilibrium Thermodynamics", North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1962.

[22] A.S. CUKROWSKI und B. BARANOWSKI, Z. Phys. Chem. 231 (1968) 253.

[23] H. FALKENHAGEN, "Theorie der Elektrolyte", S. Hirzel, Stuttgart 1971.

[24] H.S. DUSMORE, S.K. KALOTA, and R. PATERSON, J. chem. Soc. (A), 1969, 1062.

[25] R. HAASE und J. RICHTER, Z. Naturforsch. 22 (1967) 1761.

[26] N. ROESSLER and H. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74 (1970) 1225.

[27] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II/5a, S. 616, 6. Aufl., Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1969.

[28] D.G. MILLER and M.J. PIKAL, J. Sol. Chem. 1 (1972) 111.

[29] H.-M. KOEPP, H. WENDT und H. STREHLOW, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64 (1960) 483.

LEBENSLAUF

Am 19. September 1943 wurde ich, Norbert ROESSLER, als Sohn des Braumeisters Josef ROESSLER und seiner Frau Elisabeth, geb. STAUDE, in Trautenau (CSSR) geboren. Nach der Flucht aus dem Sudetenland und der Rückkehr meines Vaters aus der Kriegsgefangenschaft siedelten wir uns in Herrsching am Ammersee an. Im Jahre 1949 wurde ich dort eingeschult. Nach einer Zwischenzeit in Vienenburg wanderten wir im November 1951 nach New Orleans in den USA aus. Dort wuchs ich auf und erlangte mit meinen Eltern 1957 die amerikanische Staatsbürgerschaft.

Im Juni 1961 schloß ich meine Schulbildung an der "Jesuit High School" im humanistischen Zweig ab und begann im September mein Studium der Physik an der "Loyola University" in New Orleans. Im Juni 1965 erhielt ich den Bachelor of Science Grad. Zum Wintersemester begann ich mein Studium in Göttingen und bestand am 12. Dezember 1968 die Diplomprüfung für Physiker. Meine Diplomarbeit "Die Transporteigenschaften konzentrierter wäßriger Silbernitratlösungen" fertigte ich am Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen in der Zeit von März 1967 bis November 1968 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW an.

Von Januar 1969 bis Juli 1971 war ich graduierter Student an der "Northwestern University" in Evanston, Illinois in der Abteilung Werkstoffwissenschaften (Materials Science). Als besonderes Thema bearbeitete ich dort das Diffusionsverhalten von nicht-stöchiometrischen Metalloxiden.

Vom September 1971 bis September 1974 fertigte ich unter

der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. STREHLOW am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen die vorliegende Dissertation an.

Während meines Studiums belegte ich Vorlesungen und Übungen insbesondere bei den Herren Professoren W. BINGEL, P. HAASEN, H.-U. HARTEN, W. JOST, M. KOHLER und H. STREHLOW.